

Requested document:

JP8217725  Click here to view the pdf document**PRODUCTION OF POLYGLYCEROL FATTY ACID ESTER**

Patent Number:

Publication date: 1996-08-27

Inventor(s): HIROSE TOMOKAZU; YUKI AKIFUMI

Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP

Requested Patent: ☐ JP8217725

Application Number: JP19950025406 19950214

Priority Number(s): JP19950025406 19950214

IPC Classification: C07B61/00; C07C69/33; B01J23/04; C07C67/08; C07C69/52; C07C69/58

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject compound having high substitution degree, uniform appearance and excellent storage stability and surfactant action and useful as various detergents, emulsifiers, etc., by reacting a polyglycerol with a fatty acid in the presence of a specific amount of an alkali catalyst.

CONSTITUTION: The objective compound having an esterification degree of $\geq 40\%$, an OH value of $\leq 170\text{mgKOH/g}$ and a high substitution degree is produced by reacting (A) a polyglycerol having an average polymerization degree of < 7 with (B) a fatty acid such as lauric acid or stearic acid in the presence of (C) 0.02-0.25mol%, especially 0.07-0.22mol% (based on the component B) of an alkali catalyst (e.g. potassium hydroxide or sodium hydroxide). Preferably, the reaction is carried out at $\geq 180^\circ\text{C}$ and the temperature is further raised by 10-80 deg.C when the conversion of the component B reaches $\geq 70\text{mol}\%$.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-217723

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/33		9546-4H	C 0 7 C 69/33	
B 0 1 J 23/04			B 0 1 J 23/04	X
C 0 7 C 67/08			C 0 7 C 67/08	
69/52			69/52	
69/58			69/58	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-20711	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月8日	(72) 発明者	廣瀬 友和 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	結城 明文 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 ポリグリセリン脂肪酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 平均重合度が7以上18以下であるポリグリセリンと脂肪酸とをアルカリ触媒存在下で反応させ、エステル化度が40モル%以上、水酸基価が170〔mg KOH/g〕以下の高置換度ポリグリセリン脂肪酸エステルを製造する際、アルカリ触媒量が、脂肪酸に対し0.06~0.25モル%であるポリグリセリン脂肪酸エステルの製造方法。

【効果】 外観が均一で、かつ保存安定性に優れ、また界面活性剤としての作用に優れており、各種洗浄剤、乳化剤等として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均重合度が7以上18以下であるポリグリセリンと脂肪酸とをアルカリ触媒存在下で反応させ、エステル化度が40モル%以上、水酸基価が170〔mg KOH/g〕以下の高置換度ポリグリセリン脂肪酸エステルを製造する際、アルカリ触媒量が、脂肪酸に対し0.06~0.25モル%であることを特徴とするポリグリセリン脂肪酸エステルの製造方法。

【請求項2】 ポリグリセリンと脂肪酸を180℃以上で反応させて脂肪酸の反応率が少なくとも70%に達した後、反応温度を更に10~80℃高めて反応を行うことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 アルカリ触媒量が脂肪酸に対し0.07~0.22モル%である請求項1又は2に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリグリセリン脂肪酸エステルの製造方法、特に高置換度ポリグリセリン脂肪酸エステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリグリセリン脂肪酸エステル（以下、P o G Eということがある。）は、食品添加物として認可された界面活性剤として知られており、主として食品用乳化剤や可溶化剤として用いられており、更には化粧品、医薬品及び洗浄剤としての使用も試みられている。P o G Eの製造方法としては、先ずグリセリンをアルカリ触媒存在下、200℃以上の高温で重縮合後、脱塩、脱色等の精製を行うことによりポリグリセリン（以下、P o Gと言うことがある。）を得、次いでP o Gと脂肪酸とをエステル化させることにより、P o G Eを得る方法が知られている（特開昭62-45513、特開昭58-185537、特開昭63-23837、特開昭63-68541号公報等）。このエステル化反応は良好な反応性を有しており、アルカリ触媒の存在下、場合により生成水を系外から除去しつつ反応させるものである。

【0003】こうしたP o G Eの製造においては、生成するP o G EのH L Bをコントロールするために、反応原料である脂肪酸及びP o Gの仕込比率を制御しエステル化度を制御するという方法がとられてきている。しかしながら、こうしたP o G Eの製造、特に比較的高いエステル化度の高い高置換度P o G Eの製造においては、反応生成物が不均一であったり経時的には分離等を生ずるという問題があった。また、製造したP o G Eの乳化剤としての機能が低下するという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、平均重合度が7以上18以下であるP o G Eと脂肪酸とをアルカリ触媒の存在下反応させて得られる高置換度P o G

Eの反応生成物が不均一となり、また分離することを防止し、乳化剤としての作用に優れた高置換度P o G Eの製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、平均重合度が7以上18以下であるポリグリセリンと脂肪酸とをアルカリ触媒存在下で反応させ、エステル化度が40モル%以上、水酸基価が170〔mg KOH/g〕以下の高置換度ポリグリセリン脂肪酸エステルを製造する際、アルカリ触媒量が、脂肪酸に対し0.06~0.25モル%であることを特徴とするポリグリセリン脂肪酸エステルの製造方法に存する。以下、本発明について詳細に説明する。

【0006】P o Gとしては平均重合度7以上18以下で、水酸基価850~1100のものが用いられる。P o Gの重合度を上げると粘度が高くなり反応を進めることが困難となる。P o Gの平均重合度の上限としては、好ましくは15、特に好ましくは12である。P o Gは一般的に重合度の異なったP o Gの混合物であり、高重合度のP o G含有量が多すぎると生成するP o G Eの外観の均一性が低下することがある。

【0007】脂肪酸としては、炭素数12~24の直鎖または分岐状の飽和または不飽和脂肪酸を用いる。この様な脂肪酸原料の例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸、リシノール酸、ベヘニン酸等が挙げられる。脂肪酸は1種又は2種類以上を任意の割合で組み合わせて用いることができる。従って、天然物から得られる混合脂肪酸をそのまま用いることもできる。

【0008】アルカリ触媒としては、アルカリ金属やアルカリ土類の水酸化物等、任意のものが使用できるが、取り扱いや入手の容易さから水酸化カリウムや水酸化ナトリウムが好ましい。アルカリ触媒の量は、平均重合度が7以上18以下のP o Gを用いる際には脂肪酸に対して0.06~0.25モル%、好ましくは0.07~0.22モル%、特に好ましくは0.07~0.15モル%である。アルカリ触媒量が上記範囲よりも少ないと未反応のP o Gが反応生成物中に多量に残るために、親水性のP o Gと疎水性の高置換度P o G Eとが混在するので系が不均一となりやすくなる。また、未反応のP o Gが多く残存すると、反応系で更に高重合度のP o Gになることもあり、生成P o G Eのエステル化率を原料仕込比率から求めることが困難となる。逆にアルカリ触媒量が多すぎると脂肪酸アルカリ塩の生成が増加し、P o G Eの乳化力が低下しやすい。

【0009】P o G Eは上述の特定量のアルカリ触媒存在下でP o Gと脂肪酸とを反応させることによって製造される。反応温度は180~270℃、好ましくは200~270℃であり、反応時間は1~5時間である。P

oGと脂肪酸とを反応させる際まず180~270℃で反応を行い脂肪酸転化率が70%に達した後、反応温度を更に10~80℃高めて反応させる方法は未反応のPoGを減少することができるので好ましい。本発明で得られる高置換度PoGEは、エステル化度40モル%以上、水酸基価170[mg KOH/g]以下のPoGEである。PoGと脂肪酸との反応生成物がエステル化度が40モル%未満あるいは水酸基価が170を超えるPoGEであると、均一な外観を有する反応生成物を得ることが困難である。反応生成物は必要に応じて脱色、脱臭等の精製工程を経た後、常法に従い製品化される。例えば常温で液状乃至ペースト状のものはそのまま製品として出荷容器に充填してもよいし、又は水を添加して20~60重量%水溶液として出荷容器に充填しても良い。常温で固体のものは例えばフレーカー等によって粉碎して顆粒状等として製品とする。

【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。原料の脂肪酸は、エルカ酸（東京化成製純度85%以上）、オレイン酸（日本油脂製純度80%）、ラウリン酸（ライオン製純度90%）、ステアリン酸（花王製純度70%）を用いた。

【0011】【実施例1】表-1に示す脂肪酸とPoG（デカポリグリセリン=750、平均重合度10、水酸基価888mg KOH/g：阪本薬品製）を所定量用いて、加熱ジャケットを備えた攪拌型反応器に仕込み、240℃に昇温した後、10wt%水酸化ナトリウム水溶液を表-1に示す量で加え、この温度で4時間エステル化反応を行った。この時点での脂肪酸転化率は90%であった。この反応混合物を引き続き260℃に昇温して4時間保持後の脂肪酸転化率は98.2%であった。得られたPoGEの透過率測定と外観観察を行い評価し、*

平均エステル化度(%) =

$$\frac{(SV-AV) \times 100}{OHV + SV - AV}$$

【0016】【PoG重合度分析】下記に示す方法により水酸基重合度分析を行い、PoGの重合度を分析した。

装置 Waters 410
 カラム MCI-GEL (CK-06-SH; 8×300mm)
 キャリヤー 0.1% 磷酸水溶液 0.5ml/min
 試料 合成したポリグリセリン脂肪酸エステル2gを0.5規定水酸化カリウムアルコール溶液40mlで93℃、1.5時間加熱還流を行い、油相部と水相部に分離した後、水相部を0.1% 磷酸水溶液で2%に希

*結果を表-2に記した。なお、用いたPoG中での重合度7以上のPoGは39重量%であった。

【0012】【実施例2~10、比較例1~10】表-1に示す脂肪酸とPoGを所定量用いること、且つ表-1に示す10wt%水酸化ナトリウム水溶液を所定量用いること以外は実施例1と同様に反応した。得られたPoGEの評価を行ない、結果を表-2に記した。尚、各評価方法は下記の通り行った。

【0013】【透過率測定法】セル幅1cm×1cmの石英ガラスを用い、吸光分析計（島津製作所UV-1200）により、波長650nmで透過率を測定した。結果を表-2に記した。

【反応液外観観察】反応終了後、225mlの透明なガラス容器に移し、25℃で1晩放置したサンプルの外観から、沈殿の有無、濁りの有無を観察し評価した。結果を表-2に記した。

評価基準

・沈殿の有無 ○…無し ×…有り

・液系の分離の有無 ○…液系は透明で均一

△…反応終了直後は透明、25℃で12時間放置後には分離物を生じた。

×…反応終了直後から分離物発生。

【0014】【エステル化度測定】PoGと脂肪酸との反応によって得られたPoGEについて、その水酸基価(OHV)、鹼化価(SV)及び酸価(AV)を基準油脂物性試験法（日本油化学協会制定）により測定する。平均エステル化率は、エステル化された水酸基を含む試料中の全水酸基数からエステル化された水酸基数を除いたものであり、次式により算出した。結果を表-2に記した。

【0015】

【数1】

$$(SV-AV) \times 100$$

$$OHV + SV - AV$$

釈して、10μlを装置に注入した。

【0017】【油中水型乳化試験】菜種油（鐘淵化学工業製）に実施例1、3及び比較例1~4で得られたPoGEを各々対菜種油全量2.4重量%溶解し、次いで水/油の重量比が20/80となるように脱塩水を加えて、30℃の恒温室内でヤヨイ式振盪器を用いて5分間（200回/分）振盪乳化した。結果を表-3に記した。

【0018】

【表1】

表-1

	ポリグリセリン脂肪酸エステル名	脂肪酸 (g)	グリセリン (g)	触媒水溶液量(ml)	触媒/脂肪酸 (mol%)
実施例1	デカグリセリンジカエリカ酸エステル	249.4	50.6	0.38	0.13
比較例1	デカグリセリンジカエリカ酸エステル	249.4	50.6	0.17	0.05
比較例2	デカグリセリンジカエリカ酸エステル	249.5	50.6	0.75	0.26
実施例2	デカグリセリンヘキサエリカ酸エステル	222.5	77.5	0.26	0.09
実施例3	デカグリセリンヘキサエリカ酸エステル	213.4	86.7	0.23	0.09
比較例3	デカグリセリンヘキサエリカ酸エステル	213.4	86.7	0.08	0.03
比較例4	デカグリセリンヘキサエリカ酸エステル	213.4	86.7	0.75	0.30
実施例4	デカグリセリンベンツエリカ酸エステル	201.7	98.3	0.23	0.09
実施例5	デカグリセリンジカオレイン酸エステル	241.2	58.8	0.23	0.07
実施例6	デカグリセリンジカオレイン酸エステル	241.2	58.8	0.75	0.22
比較例5	デカグリセリンジカオレイン酸エステル	241.2	58.8	0.08	0.03
比較例6	デカグリセリンジカオレイン酸エステル	241.2	58.8	2.25	0.66
実施例7	デカグリセリンジカステアリン酸エステル	240.7	58.8	0.28	0.08
比較例7	デカグリセリンジカステアリン酸エステル	240.7	58.8	0.08	0.02
比較例8	デカグリセリンジカステアリン酸エステル	240.7	58.8	2.25	0.65
実施例8	デカグリセリンオクタステアリン酸エステル	219.0	81.0	0.28	0.09
実施例9	デカグリセリンヘキサステアリン酸エステル	201.0	99.0	0.23	0.08
比較例9	デカグリセリンヘキサステアリン酸エステル	201.0	99.0	0.08	0.03
比較例10	デカグリセリンヘキサステアリン酸エステル	201.0	99.0	1.50	0.52
実施例10	デカグリセリンジカラウリン酸エステル	226.0	59.3	0.34	0.08

【0019】

【表2】

表-2

	脂肪酸 転化率 (%)	エステル化度 (%)	水酸基価 (mgKOH/g)	透過率 (%)	反応液外観	
					沈殿*2	分離物
実施例1	98.2	94.9	10	97	○	○
比較例1	—	—	—	91	× 5%	○
比較例2	—	—	—	35	○	×
実施例2	98.9	57.0	106	94	○	○
実施例3	98.9	49.9	135	95	○	○
比較例3	—	—	—	83	× 9%	○
比較例4	—	—	—	48	○	△
実施例4	99.9	43.5	166	96	○	○
実施例5	98.9	93.7	12	96	○	○
実施例6	98.3	93.5	14	97	○	○
比較例5	—	—	—	95	× 10%	○
比較例6	—	—	—	41	○	△
実施例7	99.6	98.7	2	—*1	○	○
比較例7	—	—	—	—*1	× 6%	○
比較例8	—	—	—	—*1	○	△
実施例8	99.9	63.7	94	—*1	○	○
実施例9	99.9	49.9	157	—*1	○	○
比較例9	—	—	—	—*1	× 6%	○
比較例10	—	—	—	—*1	○	×
実施例10	99.5	93.3	17	97	○	○

*1：室温放置後、白色固化した為透過率は測定せず。

*2：原料グリセリンに対する、反応液から分離した未反応グリセリンの重量%

【0020】

【表3】

(5)

特開平8-217723

8

【0021】

【発明の効果】本発明の方法によって得られる高置換度ポリグリセリン脂肪酸エステルは外観が均一で、かつ保存安定性に優れ、また界面活性剤としての作用に優れており、各種洗浄剤、乳化剤等として有用である。

10

7
表-3

	乳 化 状 態				
	直 後	10分	30分	1時間	4時間
実施例1	○	○	○	○	△
比較例1	○	○	○	○	△
比較例2	○	○	○	△	×
実施例3	○	○	○	○	△
比較例3	○	○	○	○	△
比較例4	○	○	○	△	×

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0